

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—20209

⑬ Int. Cl.³
A 01 N 59/20
25/28
43/42

識別記号

1 0 1

庁内整理番号

7731—4H
7442—4H
7055—4H

⑭ 公開 昭和59年(1984)2月1日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 改良された殺菌剤組成物

⑯ 特 願 昭57—129062

⑰ 出 願 昭57(1982)7月26日

⑱ 発 明 者 千葉馨

藤沢市辻堂新町2—6—24

⑲ 発 明 者 前田清一

相模原市共和4—2—21

⑳ 発 明 者 米村伸二

厚木市戸田2285

㉑ 発 明 者 山村宏志

神奈川県中郡大磯町石神台2—
3—5

㉒ 出 願 人 北興化学工業株式会社

東京都中央区日本橋本石町4丁
目2番地

㉓ 代 理 人 弁理士 山下白

明 細 書

1. 発明の名称 改良された殺菌剤組成物

2. 特許請求の範囲

水不溶性高分子化合物で得られるマイクロカプセル化によつて塩基性塩化銅、塩基性硫酸銅、塩基性炭酸銅、水酸化第二銅、硫酸銅および8—キノリノール銅から選ばれた1種を有効成分として含有する物質を被包せしめたことを特徴とする、改良された殺菌剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、水不溶性高分子化合物で得られるマイクロカプセル化によつて塩基性塩化銅、塩基性硫酸銅、塩基性炭酸銅、水酸化第二銅、硫酸銅および8—キノリノール銅(オキシシン銅といふ)(以下「銅化合物」といふ)から選ばれた1種を有効成分として含有する物質を被包せしめてなる改良された殺菌剤組成物に関する。

銅化合物は古くから殺菌剤として使用されており、そしてその種類も多く、ボルドー液のほかに塩基性塩化銅、塩基性硫酸銅、塩基性炭酸銅または水酸化第二銅を含有する粉末製剤があり、またオキシシン銅イオンをキレート結合させたオキシシン銅も単剤または混合剤として使用されている。

植物体に散布された銅化合物は、雨露、空気、植物体の分泌物、病原菌の有機酸によつて銅イオンとして溶出し、病原菌の表面に吸着され、細胞膜を形成するキチン質がタンパク質の酵素系を阻害する作用があるので、銅化合物の抗菌性は非選択的で広い適用病害分野を有している。

したがつて、遊離の銅イオンの濃度が高いほど効果は高くなるが、作物に薬害を生ずる可能性も高くなるので、実際施用場面では水酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどを添加して使用

することが多い。また、製剤上では水酸化カルシウムまたは炭酸カルシウムを添加して薬害を抑える工夫がなされているが、そうした添加剤で分解するような農薬有効成分との混合剤が製剤化できないことが大きな問題となつてゐる。

本発明者らは、銅化合物の薬害軽減と製剤上の不利益を解決する目的で鋭意検討を重ねた結果、水不溶性高分子化合物で銅化合物をマイクロカプセル化することによりこれらの不利益を解決できることを見出した。さらに、薬害軽減効果のみならず次に述べる種々の利点を得られる。すなわち、マイクロカプセル化した銅化合物を作物に施用した場合の効果は次のとおりである。

- (1) 葉上における銅イオンの溶出制御ができ、薬害軽減ができた。
- (2) 残効性が付与できた。

ゲン（天然または変性）、カゼイン、アルブミン、フィブリノーゲン、ヘモグロビンなどの正に荷電するコロイド物質（ポリカチオンコロイド）とアラビアゴム、カルボキシメチルセルローズ、寒天、トラガントガム、セルロースフタレートなどの負に荷電するコロイド物質（ポリアニオンコロイド）の希薄水溶液とを混合する際に電気的な相互作用で相分離が生起する現象を利用した方法であり、この混合コロイド中に銅化合物を分散させると相分離による濃厚コロイド相が銅化合物の粒子の周囲に固着し、カプセル化ができる。

コンプレックスコアセルベーション法の工程を簡単に説明すると、(1)水中でイオン化しうる親水性コロイドの水溶液（第1コロイド）中に銅化合物を分散させる工程（分散工程）、(2)水中でイオン化されしかも第1コロイドの反対の

(3) 炭酸カルシウム、水酸化カルシウムなどの添加剤との併用が回避され、作物の汚染が解消した。

(4) それらの添加剤で分解する農薬有効成分例えばカスガマイシン（一般名）、キャプタン（一般名）などとの混合製剤が可能となつた。

銅化合物をマイクロカプセル化する方法は一般的に使用されている方法のいずれをも使用し得る。例えば、(1)コンプレックスコアセルベーション法、(2)液中乾燥法、(3)界面重合法、(4)スプレードライイング法などがあるが、これらに限定されるものではない。

本発明で用いるコンプレックスコアセルベーション法と液中乾燥法とについて以下に説明する。

コンプレックスコアセルベーション法とは、反対電荷をもつ2種のコロイド物質例えばゼラ

チン電荷を有する親水性コロイドの水溶液（第2コロイド）を(1)の分散液に混和した後、水添加またはpHの調整を行つてコアセルベーションを起させ複合コロイドが個々の粒子の周囲に固着したコアセルベートを得る工程（コアセルベーション工程）、(3)コアセルベートを冷却してゲル化させる工程（ゲル化工程）、(4)硬化剤の存在下でpHをアルカリ側に調整するかまたは、pHをアルカリ側に調整した後硬化剤を添加するかまたは、硬化剤とアルカリを同時に添加する工程（硬化前処理工程）などの工程がある。

前記(2)に示すコアセルベーション工程では、第1コロイドと第2コロイド重量比は各々の物質の電気的性質によつて異なるが、ゼラチン-アラビアゴム系では1:1の重量比が最適である。第1コロイドと第2コロイドの混合コロイドの濃度は希薄溶液であることが必須条件であ

り、その最適濃度は4重量%以下である。また、pH調整は有機酸もしくは無機酸のいずれでもよいが、ゼラチン-アラビアゴム系では酢酸が最適である。酢酸を使用するときは10重量%以下の希薄溶液が用いられる。(4)に示す硬化前処理工程では、(1)~(3)の工程で生成したマイクロカプセルの皮膜は水溶性であるので、この皮膜を不溶化するために硬化剤を用いる。硬化剤としてホルムアルデヒド、クロム明礬、タンニン酸、没食子酸、グルタルアルデヒドなどがあるが、ホルムアルデヒドまたはグルタルアルデヒドが最適である。

以上の工程を経たマイクロカプセルは篩過、遠心分離、噴霧乾燥などにより回収できる。

次に液中乾燥法とは、水溶液のマイクロカプセル化に有用な方法である。まず沸点が低くて蒸気圧が大きく且つ水と混合しない溶剤に壁材

ポリマーを溶解させ、この溶剤中に芯物質を溶解した水溶液を分散させてw/o型エマルジョンを得る。さらにカプセルの分散媒体としての保護コロイドを含む水溶液中に先のエマルジョンを分散させてw/o/w型の複合エマルジョンを得、この系よりポリマーの溶剤を加温、減圧、溶媒抽出法などの方法で乾燥してマイクロカプセルを得る方法である。

壁材ポリマーとしてエチルセルローズ、ポリスチレン、シリコン誘導体、塩化ゴム、ポリカルボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル酸エステル、酢酸セルローズ、マレイン酸樹脂などが挙げられる。また溶媒としては四塩化炭素、塩化メチレン、ベンゼンなどが挙げられる。また、分散媒体としてゼラチン、澱粉、アラビアゴム、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

る液中乾燥法

硫酸銅4gを20gの1%ゼラチン水溶液に溶解した水溶液を10ポリスチレン-塩化メチレン溶液60g中に乳化してw/o型エマルジョンを得、さらにこれを1%ゼラチン水溶液800ml中にホモミキサーを用いて乳化してw/o/w型の複合エマルジョンを得る。この系を攪拌しながら液温を37℃にあげて約2時間で塩化メチレンを留去した。ポリスチレンカプセルを含む水溶液を遠心分離機で分別して沈降物を乾燥してカプセルを得た。本発明で使用するマイクロカプセル化銅化合物の粒径は200μ以下であり、好ましくは1~50μの粒径である。

上記のようにして製造されたマイクロカプセルを製剤化するには、適当な担体例えばクレー、タルク、ペントナイト、珪藻土、ホワイトカーボンなどと湿潤剤、分散剤、沈降防止剤、流動

次に銅化合物を含有するマイクロカプセルの製造法を製造例として具体的に説明する。

製造例1 ゼラチン-アラビアゴム系によるコンプレックスコアセルベーション法

塩基性塩化銅10gを10%ゼラチン水溶液60mlに分散させ、さらに10%アラビアゴム60mlを加え、40℃±1℃に保ちながら温水(40℃)880mlを加える。次に2.5%酢酸水溶液を滴下して液のpHを4.1に調節する。この液を5℃に冷却し、3.7%ホルマリン水溶液を1mlを加え、2.5%炭酸ソーダ水溶液を滴下し、液のpHを8.5に調節する。次に液温を1℃/分の割合で50℃まで加温する。この液を遠心分離機で分別し、集められた沈降物を乾燥し、2.0gの塩基性塩化銅のマイクロカプセルを得た。他の銅化合物についても同様の方法で製造した。

製造例2 ポリスチレン-塩化メチレン系によ

性改良剤などの補助剤を混合して水和剤、粉剤、フロダスト剤、懸濁剤などを得る。

以下に本発明を具体的に説明するために実施例をあげるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお実施例中で部とあるのはすべて重量部を意味する。

実施例1 水和剤

塩基性塩化銅マイクロカプセル（金属銅として57%）88.0部、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ2.0部、リグニンスルホン酸ソーダ3.0部およびクレー8.0部を混合粉砕して金属銅50%を含有する水和剤を得る。

実施例2 水和剤

水酸化第二銅マイクロカプセル（金属銅として64.8%）80.3部、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ2.0部、リグニンスルホン酸ソーダ3.0部およびクレー14.8部を混合粉砕して金属銅と

部およびクレー5.3部を混合粉砕して金属銅として45%を含有する水和剤を得る。

実施例6 粉剤

塩基性硫酸銅マイクロカプセル（金属銅として50.8%）11.9部、PAP（物理性改良剤）0.5部およびクレー87.6部を混合粉砕して金属銅として6%を含有する粉剤を得る。

実施例7 粉剤

塩基性塩化銅マイクロカプセル（金属銅として57.0%）10.6部、PAP（物理性改良剤）0.5部およびクレー88.9部を混合粉砕して金属銅として6%を含有する粉剤を得る。

実施例8 粉剤

塩基性炭酸銅マイクロカプセル（金属銅として50.2%を含む）12.0部、PAP（物理性改良剤）0.5部およびクレー87.5部を混合粉砕して金属銅として6%を含有する粉剤を得る。

して52%を含有する水和剤を得る。

実施例3 水和剤

オキシ銅マイクロカプセル55.9部、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ2.0部、リグニンスルホン酸ソーダ3.0部およびクレー39.1部を混合粉砕してオキシ銅として50%を含有する水和剤を得る。

実施例4 水和剤

塩基性硫酸銅マイクロカプセル（金属銅として50.8%）63部、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部およびクレー32部を混合粉砕して金属銅として32%を含有する水和剤を得る。

実施例5 水和剤

塩基性炭酸銅マイクロカプセル（金属銅として50.2%）89.7部、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ2部、リグニンスルホン酸ソーダ3

実施例9 フロダスト剤

塩基性塩化銅マイクロカプセル（金属銅として57.0%）70.2部およびホワイトカーボン29.8部を混合粉砕して金属銅として40%を含有するフロダストを得る。

実施例10 フロダスト剤

塩基性硫酸銅マイクロカプセル（金属銅として50.8%を含む）59部およびホワイトカーボン41部を混合粉砕して金属銅として30%を含有するフロダスト剤を得る。

実施例11 混合水和剤

カスガマイシン塩酸塩5.0部、塩基性塩化銅マイクロカプセル（金属銅として57.0%）79部、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ2部、リグニンスルホン酸ソーダ3部およびクレー11部を混合粉砕して混合水和剤を得る。

なお比較例は各々の実施例中の有効成分であ

るマイクロカプセル化した銅化合物をマイクロカプセル化していない銅化合物に代替して調製した。

試験例1 マイクロカプセル化銅剤のハクサイに対する薬害試験

10アール当り完熟堆肥4,000kgおよび化成肥料(N10%, P14%およびK8%)100kgを元肥として施した圃場に、直径9cmのビニルポットで育苗した5葉期のハクサイ(品種:野崎交配春蒔1号)を定植した(畝間75cm、株間45cm)。定植40日後の結球開始期より7日間隔で2回にわたり水和剤は500ppmの希釈液を1株当り50mlを手押式散布器を用いて、また粉剤は10アール当り6kg相当量をミゼットダスターを用いて散布した。

なお、粉剤散布区は薬害の発生を助長するために粉剤散布当日と1日後の夕方に手押式散布

器を用いて軽く水を噴霧した。

フロードダストは、1.5m×1.5m×1.5mのハイブtentで供試ハクサイを覆い、開口部より10アール当り500g相当量をミゼットダスターを用いて日没後に散布し、1夜放置した。

薬害調査は最終薬剤散布10日後に行い、次の薬害調査基準にしたがい次式により薬害被害度を算出した。

本試験は1区6株の3連制で行い、平均値を求めた。その結果を第1表に示した。

薬害調査基準

薬害指数	概 況
0	薬害なし
1	ハクサイの下葉に僅かに褐点症状が認められる (1株全体の5%未満)
3	ハクサイ1株全体の5%以上25%未満に褐点症状が認められる

5 ハクサイ1株全体の25%以上50%未満に激しい褐点症状が認められる

7 ハクサイ1株全体の50%以上に激しい褐点症状が認められる

$$\text{薬害被害度} = \frac{\sum (\text{程度別薬害株数} \times \text{薬害指数})}{\text{総調査株数} \times 7} \times 100$$

第1表

供試薬剤	銅 化 合 物	薬害被害度
実施例1(水和剤)	塩基性塩化銅マイクロカプセル	4.2
" 2(")	水酸化第2銅	5.0
" 3(")	オキシ銅	4.1
" 4(")	塩基性硫酸銅	4.5
" 5(")	塩基性炭酸銅	4.8
" 6(粉 剤)	塩基性硫酸銅	5.5
" 7(")	水酸化第2銅	5.2
" 8(")	塩基性炭酸銅	4.9
" 9(フロードダスト剤)	塩基性塩化銅	5.1
比較例1(水和剤)	塩基性塩化銅	50.8
" 2(")	水酸化第2銅	51.2
" 3(")	オキシ銅	49.5
" 4(")	塩基性硫酸銅	50.2
" 5(")	塩基性炭酸銅	55.1
" 6(粉 剤)	塩基性硫酸銅	62.5
" 7(")	水酸化第2銅	67.8
" 8(")	塩基性炭酸銅	66.3
" 9(フロードダスト剤)	塩基性塩化銅	62.8

試験例2 マイクロカプセル化銅剤のキャンキツ かいよう病防除効果試験

直径15cmのポット植の見世の実生(♂5年生)を強剪定し、温室内で均一な新葉の抽出を促した。新葉の大きさが成葉の約1/2に生長した頃に第2表に示される水和剤の所定濃度希釈液を葉の表裏面に十分量で散布した。散布後の夏柑は温室内で管理し、散布4日後より5日間隔で2時間の人工降雨処理(雨量強度20mm/1時間)を合計4回行つた。薬剤散布5日後および25日後にミカンかいよう病菌(キサントモナス・シトリ、*Xanthomonas citri*)の懸濁液(細菌濃度 10^7 個/ml)に400メッシュのカーボランダムを全量の5%となるように加えたものを接種源とし、スプレーガンを用いて圧力2kg/cm²で夏柑の葉の表裏面に吹き付け接種した。接種後の植物は28℃の温室内に2日間保ち、

その後は温室内で管理した。病菌接種20日後に1ポット当たり無作為に抽出した50葉の1葉あたりの病斑数を調査し、次式により防除価(%)を算出した。その結果は第2表に示す。

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区の1葉あたりの平均病斑数}}{\text{無散布区の1葉あたりの平均病斑数}}\right) \times 100$$

第2表

供試薬剤	散布濃度 (ppm)	防除価(%)			
		降雨区		無降雨区	
		散布後5日	散布後25日	散布後5日	散布後25日
実施例1(塩基性塩化銅)	300	95	90	98	92
"	500	100	98	100	98
" 2(水酸化第2銅)	300	98	92	100	95
"	500	100	98	100	99
" 3(塩基性硫酸銅)	300	95	91	97	93
"	500	100	100	100	96
比較例1(塩基性塩化銅)	300	38	29	45	41
"	500	42	35	53	52
" 2(水酸化第2銅)	300	39	30	48	43
"	500	45	41	55	51
" 3(塩基性硫酸銅)	300	35	30	48	40
"	500	40	37	54	49

試験例3 マイクロカプセル銅剤のトマト疫病 防除効果試験

直径9cmのポットで土耕栽培したトマト(品種ポンテローザ)の5葉期に水和剤は所定濃度の希釈液を十分量散布した。また粉剤は10アール当たり1.5kgまたは3.0kg相当量の薬量を散布した。

薬剤散布後のトマトは屋外で管理し、薬剤散布10日後にトマト疫病菌(ファイトフトラインフェスタンス、*Phytophthora infestans*)の遊走子懸濁液をトマト葉の表裏面に噴霧接種した。

接種後のトマトは20℃の相対湿度100%の暗箱内に格納し3日後にトマトの第1本葉から第4本葉のトマト疫病菌面積歩合を調査し、次式により防除価(%)を算出した。結果は第3表に示す。

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区トマト疫病病斑面積歩合}}{\text{無散布区トマト疫病病斑面積歩合}}\right) \times 100$$

第3表

供試薬剤	銅化合物	散布濃度 (ppm) または薬量 (kg/10a)	防除価 (%)
実施例1(水和剤)	塩基性塩化銅マイクロカプセル	250ppm	98
"	"	500	100
" 2(")	水酸化第2銅	250	99
"	"	500	100
" 3(")	オキシ銅	250	100
"	"	500	100
" 4(")	塩基性硫酸銅	250	98
"	"	500	100
" 5(")	塩基性炭酸銅	250	98
"	"	500	100
" 6(粉剤)	塩基性硫酸銅	1.5kg/10a	99
"	"	3.0	100
" 7(")	水酸化第2銅	1.5	99
"	"	3.0	100
" 8(")	塩基性炭酸銅	1.5	97
"	"	3.0	100
比較例1(水和剤)	塩基性塩化銅	250ppm	56
"	"	500	69
" 2(")	水酸化第2銅	250	58
"	"	500	70
" 3(")	オキシ銅	250	70
"	"	500	80
" 4(")	塩基性硫酸銅	250	53
"	"	500	65
" 5(")	塩基性炭酸銅	250	51
"	"	500	59
" 6(粉剤)	塩基性硫酸銅	1.5kg/10a	54
"	"	3.0	62
" 7(")	水酸化第2銅	1.5	51
"	"	3.0	60
" 8(")	塩基性炭酸銅	1.5	53
"	"	3.0	59

試験例4 マイクロカプセル化銅化合物とカス
ガマイシンとの混合剤のカスガマイ
シン分解防止試験

第3表に示した組成の水和剤50gを100ml
容量のガラス瓶に詰め、恒温器中で30日間お
よび60日間(40℃)保存した後、カスガマイ
シンの分解率(%)を次式により求めた。カスガマ
イシンの分析値は生物検定法により求めた。そ
の結果は第4表に示した。

$$\text{分解率(\%)} = \left[1 - \frac{45^\circ\text{C}30\text{日後}(60\text{日後})\text{のカスガマイシンの含有率分析値}}{\text{製造直後のカスガマイシンの含有率分析値}} \right] \times 100$$

第4表

供試薬剤の処方(重量%)	本発明の水和剤		比較水和剤	
	1	2	1	2
塩基性塩化銅マイクロカプセル (金剛銅として57%)	79.0	—	—	—
オキシシン銅マイクロカプセル	—	50.3	—	—
塩基性塩化銅	—	—	76.9	—
オキシシン銅	—	—	—	49.5
カスガマイシン	5.0	5.0	5.0	5.0
アルキルベンゼンスルホン酸 ソーダ	2.0	2.0	2.0	2.0
リグニンスルホン酸ソーダ	3.0	3.0	3.0	3.0
クレー	11.0	39.7	13.1	40.5
合 計	100.0	100.0	100.0	100.0
カスガマイシン分解率(%)				
40℃ 30日後	0.2	1.0	5.0	7.0
" 60日後	0.6	1.5	10.2	15.3